

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



09/831378

02.02.00

日本国特許庁

EU

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

5299/6429

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年11月18日

REC'D 18 FEB 2000

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第327978号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

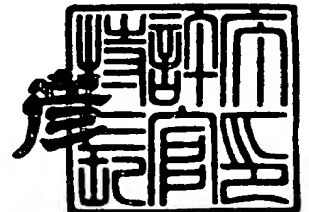
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

1999年12月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3090130

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ98Z160

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/18

【発明の名称】 熱収縮性シートまたはフィルム

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

    【氏名】 石丸 一世

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2-6-1 日本ゼオン株式会社 社内

    【氏名】 小西 裕一郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000229117

    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

    【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 033684

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性シートまたはフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の 10 重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 2】 脂環式構造含有重合体樹脂が、さらに軟質重合体を含有するものである請求項 1 に記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 3】 脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムの延伸倍率が縦横共に 1.2 ～ 10 倍の範囲である請求項 1 または 2 に記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 4】 シートまたはフィルムの厚みが 1 ～ 100  $\mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 5】 脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層に更に結晶性樹脂からなる層を積層したものである請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 6】 結晶性樹脂からなる層が延伸されたものである請求項 5 に記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 7】 結晶性樹脂がポリエチレンおよび／またはポリプロピレンである請求項 5 または 6 に記載の熱収縮性シートまたはフィルム。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の熱収縮性シートまたはフィルムを熱収縮させ被包装体を包装してなる包装体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性、防湿性に優れた熱収縮性シートまたはフィルムおよび該シートまたはフィルムを使用してなる包装体に関し、更に詳しくは熱収縮後の防

湿性、機械強度の低下が著しく小さく、食品、医薬品などに好適に用いられる熱収縮性シートまたはフィルムおよび該シートまたはフィルムを使用してなる包装体、更には該シートまたはフィルムを熱収縮させ被包装体を包装してなる包装体の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

包装分野においては、包装材料としてポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの樹脂からなる熱収縮性フィルムが広く使用されている。熱収縮性フィルムとは被包装体を一担ラフに包み、次に例えば熱風トンネル等の方法で加熱処理を行うことによりフィルム自体に生じる収縮力を利用して収縮させ、被包装体に対してタイトな包装を行うような収縮包装用フィルムであり、特に食品業界などではあらゆる食品に使用されている。

近年、環境問題を視野にとらえ、包装分野においても廃棄焼却時に有害ガスを発生させるような塩化ビニルをはじめとするハロゲンを含む樹脂の別材料への切り替えが切望され、包装材料の主流は上記ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系材料となっているが、食品業界や医薬品業界においては、被包装材料の種類、形状、使用方法等の多様化の影響から、包装材料に要求される特性も、一層の耐熱性、防湿性、耐薬品性、透明性、機械強度などが要求されている。

## 【0003】

一方、ノルボルネン系重合体などに代表される脂環式構造含有重合体は、耐熱性、透明性、防湿性、耐薬品性等の特性において優れているために、上記食品包装や医薬品包装の分野において好適であることは従来から知られている。

例えば、特開平 8-165357 号公報にはノルボルネン系単量体の付加または開環重合体またはそれらのグラフト変性物から選ばれる樹脂を二軸延伸してなる熱収縮性シートやフィルム、及び当該重合体にさらに軟質重合体を配合した樹脂からなる熱収縮性シートやフィルムが開示されている。

しかし、当該シートやフィルムは熱収縮性（シュリンク特性）、防湿性に優れ、さらには剛性が高く内容物を挿入しやすい等の特性を有しているものの、実際

にはその評価は熱収縮前のシートやフィルムのものであり、例えば、防湿性や機械強度（フィルムインパクト）は熱収縮前の初期の値を評価しているのみである。

また、特開平 8-41178 号公報にはジシクロペンタジエンなどの特定のノルボルネン系単量体を 80 重量%以上含有するノルボルネン系重合体からなる延伸シートが、透湿度が著しく小さく防湿フィルム用途として好適であることが開示されている。しかし、当該シートが熱収縮性に優れること、及び、さらには熱収縮後の防湿性やフィルムインパクトの低下が著しく小さいことは全く見出されてはおらず、その旨の教示も一切なされていなかった。

熱収縮性フィルムにおいて特性上重要なのは、むしろ熱収縮後の特性の方であるが、以上のように、従来の耐熱性、透明性、耐薬品性に加えて、熱収縮性に優れ、さらには一層の防湿性、機械強度に優れ、熱収縮後においてもそれらの特性をはじめ、種々の性能の低下が著しく小さい熱収縮用の包装材料は見出されてはいなかった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱収縮性、防湿性に優れた熱収縮性シートまたはフィルムを提供することにある、更に詳しくは特に、熱収縮後の防湿性、機械強度等の低下が著しく小さい熱収縮性シートまたはフィルムおよび該シートまたはフィルムを使用してなる包装体、更には該シートまたはフィルムを熱収縮させ被包装体を包装してなる包装体の製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の脂環式構造を有する繰り返し単位を一定量以上含有する脂環式構造含有重合体樹脂を延伸して得られるシートまたはフィルムが、耐熱性、透明性、耐薬品性、防湿性、機械強度および熱収縮性に優れ、特に熱収縮後の防湿性および機械強度が初期（熱収縮前）と比較して殆ど低下することがないこと及びその他の特性の低下も小さく包装体として好適に使用しうることを見出した。

本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

かくして本発明によれば、脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の10重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルムが提供される。

また本発明によれば、脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の10重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂が更に軟質重合体を含有するものであるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルムが提供される。

また本発明によれば、脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の10重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂からなる（または更に軟質重合体を含有する）シートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルムからなる包装体が提供される。

更に本発明によれば、脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の10重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂からなる（または更に軟質重合体を含有する）シートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルムを熱収縮させ被包装体を包装してなる包装体の製造方法が提供される。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の好ましい実施の形態について、項目に分けて説明する。

#### 【0008】

##### 脂環式構造含有重合体樹脂

本発明で使用される脂環式構造含有重合体樹脂とは、脂環式構造含有重合体を少なくとも含有する樹脂を指し、脂環式構造含有重合体とは、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械強度、耐熱性などの観点から、主



鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

【0009】

重合体の脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられるが、機械強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が最も好ましい。

脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性、及びシートまたはフィルムの成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。

本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合がこの範囲にあることがフィルムの透明性および耐熱性の観点から好ましい。

また、本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造のうち、ノルボルナン環を有さない脂環式構造からなる繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。ノルボルナン環を有さない脂環式構造からなる繰り返し単位の割合が多い方が特に熱収縮後の防湿性、機械強度に優れ好ましい。

ちなみに、脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択され、その割合は通常50重量%未満、好ましくは30重量%未満、より好ましくは10重量%未満である。

こうした脂環式構造含有重合体の具体例としては、例えば、（1）ノルボルネン系重合体、（2）単環の環状オレフィン系重合体、（3）環状共役ジエン系重合体、（4）ビニル脂環式炭化水素系重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

これらの中でも、ノルボルネン系重合体、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体が耐熱性、機械強度の点からより好ましい。

#### 【0010】

##### (1) ノルボルネン系重合体

本発明に使用されるノルボルネン系重合体は、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や、特開平3-122137号公報などに開示されている公知の重合体であり、具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル化合物の付加型共重合体などが挙げられる。

本発明に使用されるノルボルネン系重合体はこれらの中でも、ノルボルナン環を有さない脂環式構造からなる繰り返し単位を10重量%以上含有するノルボルネン系重合体であり、例えば、ノルボルナン構造が一つのノルボルネン系モノマーを含むノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物が挙げられる。中でも、ノルボルナン構造が一つのノルボルネン系モノマーを含むノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が耐熱性、機械強度、成形性等の観点から特に好ましい。

上記ノルボルネン系重合体中のノルボルナン環を有さない脂環式構造からなる繰り返し単位の含有量は、通常10重量%以上であり、熱収縮後の防湿性、及び機械強度を向上させる観点から好ましくは30重量%以上であり、よりこのましくは50重量%以上である。

#### 【0011】

上記ノルボルナン構造が一つのノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2, 2, 1]-

ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルボニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (ヒドロキシメチル) -ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシー-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、

【0012】

トリシクロ [4, 3, 1<sup>2</sup>, 5, 0<sup>1</sup>, 6] -デカ-3, 7-ジエン (慣用名ジシクロペンタジエン)、トリシクロ [4, 3, 1<sup>2</sup>, 5, 0<sup>1</sup>, 6] -デカ-3-エン、トリシクロ [4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 0<sup>1</sup>, 6] -ウンデカ-3, 7-ジエン若しくはトリシクロ [4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 0<sup>1</sup>, 6] -ウンデカ-3, 8-ジエン及び、これらの部分水素添加物 (またはシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物) である、トリシクロ [4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 0<sup>1</sup>, 6] -ウンデカ-3-エン、テトラシクロ [7, 4, 1<sup>10</sup>, 13, 0<sup>1</sup>, 9, 0<sup>2</sup>, 7] -ト

リデカー2, 4, 6-11-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ[8, 4, 1<sup>11</sup>, 1<sup>4</sup>, 0<sup>1</sup>, 1<sup>0</sup>, 0<sup>3</sup>, 8]-テトラデカー3, 5, 7, 12-11-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)などのノルボルネン系モノマーなどが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。ノルボルナン構造が一つのノルボルネン系モノマーの含有量は、前記ノルボルナン環を有さない脂環式構造からなる繰り返し単位の好ましい割合に応じて適宜選択すればよいが、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上であり、上限は100重量%である。

### 【0013】

ノルボルナン構造が一つ以外のノルボルネン系モノマーとしては、テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン(単にテトラシクロドデセンともいう)、8-メチル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-メチル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-カルボキシー-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0]-ドデカー3-エン、8-シクロヘ

キセニル-テトラシクロ [4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0] -ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4, 4, 1<sup>2</sup>, 5, 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>, 0] -ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6, 5, 1<sup>1</sup>, 8, 1<sup>3</sup>, 6, 0<sup>2</sup>, 7, 0<sup>9</sup>, 1<sup>3</sup>] -ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ [7, 4, 1<sup>3</sup>, 6, 1<sup>10</sup>, 1<sup>3</sup>, 0<sup>1</sup>, 9, 0<sup>2</sup>, 7] -ペンタデカ-4, 11-ジエンなどのノルボルネン構造が2つ以上のノルボルネン系モノマーなどが挙げられる。

これらのノルボルネン構造が2つ以上のノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0014】

これらノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体は、ノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中または無溶媒で、通常、-50℃～100℃の重合温度、0～50 kg/cm<sup>2</sup> の重合圧力で開環（共）重合させることにより得ることができる。

触媒系に、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環（共）重合体を水素添加触媒の存在下に水素により水素化する方法により得ることができる。

ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコニウム、又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、-50℃～100℃の重合温度、0～50 kg/cm<sup>2</sup> の重合圧力で共重合させる方法により得ることができる。

#### 【0015】

尚、ビニル系化合物としては、共重合可能なものであれば、格別な制限はないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【0016】

## (2) 単環の環状オレフィン系重合体

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

## 【0017】

## (3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1,2-または1,4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

## 【0018】

## (4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

ビニル脂環式炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号

公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報、特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物などを用いることができる。

## 【0019】

本発明で使用される脂環式構造含有重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレン換算の重量平均分子量で、5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲であるときに、フィルムの機械強度と成形加工性が高度にバランスし、好適である。

本発明で使用される脂環式構造含有重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50~300℃、好ましくは60~200℃、より好ましくは70~150℃であるときに、フィルムの耐熱性、熱収縮性及び成形加工性が高度にバランスし好適である。

本発明で使用される脂環式構造含有重合体の、280℃、荷重2.16kgfにおけるJIS K6719により測定したメルトフローレートは、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、通常0.1~200g/10min.、好ましくは0.5~150g/10min.、最も好ましくは1~100g/10min.の範囲が好適である。メルトフローレートが低すぎると成形時に成形材料を加温する温度がより高温となるためフィルムに加工しにくい場合が生じ、高すぎるとフィルム成形時にフィルムが切れを生じる等の成形不良を発生する場合が生じる。

よってメルトフローレートが上記範囲にあるときにシートやフィルムの機械強度及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

なお、これらの脂環式構造含有重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0020】

## 軟質重合体

本発明に使用される脂環式構造含有重合体樹脂は、上記脂環式構造含有重合体に、軟質重合体を配合した場合に、フィルムインパクトなどの機械強度、成形加工性、熱収縮性などが向上して好ましい。

本発明において、脂環式構造含有重合体樹脂に配合される軟質重合体とは、通常 30℃ 以下のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有する重合体のことをいい、T<sub>g</sub> が複数存在する重合体や T<sub>g</sub> と融点 (T<sub>m</sub>) の両方を有する重合体の場合にも、最も低い T<sub>g</sub> が 30℃ 以下であれば、該軟質重合体に含まれる。

### 【0021】

このような軟質重合体としては、(a) エチレンや、プロピレンなどの α-オレフィンから主としてなるオレフィン系軟質重合体、(b) イソブチレンから主としてなるイソブチレン系軟質重合体、(c) ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンから主としてなるジエン系軟質重合体、(d) ノルボルネン、シクロペンテンなどの環状オレフィンから主としてなる環状オレフィン系開環重合体、(e) けい素-酸素結合を骨格とする軟質重合体 (有機ポリシロキサン)、(f) α, β-不飽和酸とその誘導体から主としてなる軟質重合体、(g) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから主としてなる軟質重合体、(h) エポキシ化合物の重合体、(i) フッ素系ゴム、(j) その他の軟質重合体、などが挙げられる。

### 【0022】

これらの軟質重合体の具体例としては、例えば、(a) としては、液状ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび 1-デセンなどの単独重合体； エチレン・α-オレフィン共重合体、プロピレン・α-オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体 (EPDM)、エチレン・環状オレフィン共重合体およびエチレン・プロピレン・スチレン共重合体などの共重合体が挙げられる。(b) としては、ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などが挙げられる。(c) としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエンの単独重合体； ブタジエン・スチレンランダム



共重合体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の水素添加物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体などの共役ジエンのランダム共重合体； ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの共役ジエンと芳香族ビニル系炭化水素のブロック共重合体、およびこれらの水素添加物などが挙げられる。(d) としては、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどのノルボルネン系モノマー、またはシクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテンなどのモノ環状オレフィンのメタセシス開環重合体およびその水素添加物が挙げられる。

### 【0023】

(e) としては、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサン、などのシリコーンゴムなどが挙げられる。(f) としては、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリルモノマーの単独重合体； ブチルアクリレート・スチレン共重合体などのアクリルモノマーとその他のモノマーとの共重合体が挙げられる。(g) としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニルなどの(エステル化)不飽和アルコールの単独重合体； 酢酸ビニル・スチレン共重合体などの(エステル化)不飽和アルコールとその他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。(h) としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴム、などが挙げられる。(i) としては、フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン-プロピレンゴム、などが挙げられる。(j) としては、天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、及び特開平 8-73709 号公報記載のポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

## 【0024】

本発明においては、上記軟質重合体の中でも（a）、（b）、（c）の軟質重合体が、特にゴム弾性に優れ、機械強度、柔軟性、分散性に優れるためにフィルムインパクト、成形加工性、熱収縮性、透明性、耐薬品性等が向上して好ましい。なかでも、（c）のジエン系軟質重合体が好ましく、さらに、共役ジエン結合単位の炭素-炭素不飽和結合が水素添加されたジエン系軟質重合体の水素添加物がより好ましい。このような軟質重合体の具体例としては、例えば、ポリブタジエンなどの単独重合体の水素添加物、ブタジエン・スチレン共重合体などのランダム共重合体の水素添加物； ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などのブロック共重合体の水素添加物； などが挙げられる。

## 【0025】

本発明においては、脂環式構造含有重合体樹脂中の軟質重合体の配合量は、脂環式構造含有重合体の本来の特性を損なわない範囲であって、かつフィルムインパクト、成形加工性等の向上が可能である範囲で適宜決定され、脂環式構造含有重合体 100 重量部に対し軟質重合体の配合比が、0.01～200 重量部、好ましくは 0.05～100 重量部、さらに好ましくは 0.1～50 重量部である。

なお、これらの軟質重合体は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0026】

本発明において、上記軟質重合体は、そのまま脂環式構造含有重合体樹脂と混練して熱収縮性シートまたはフィルムの製造に使用することもできるが、例えば、まず脂環式構造含有重合体樹脂に上記軟質重合体などが分散している混練物を調製し、さらにこの混練物を有機過酸化物で処理することにより、混練物中の脂環式構造含有重合体樹脂と軟質重合体との間に架橋構造を形成させてもよい。

ここで使用される有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス

( $\alpha$ -ブチルパーオキシ) シクロヘキサン 2, 2-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ) オクタンなどのパーオキシケタール類、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ) ヘキサン (商品名: パーヘキサ 25 B)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ) ヘキシン-3 などのジアルキルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、 $\alpha$ -ブチルパーオキシアセテート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサンなどのパーオキシエステル類などを挙げるができる。

上記有機過酸化物成分の配合量は、脂環式構造含有重合体と軟質重合体成分との合計量 100 重量部に対して、通常は 0.01~1 重量部、好ましくは 0.05~0.5 重量部である。

そして、さらに架橋効率を高める目的で有機過酸化物で処理する際に、ラジカル重合性の官能基を分子内に 2 個以上有する化合物を架橋促進剤としてさらに含有させると、耐衝撃性に優れた熱収縮性シートまたはフィルムが得られるので好ましい。

架橋促進剤としては、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタアクリル酸ビニルなどを挙げるができる。これらの化合物は脂環式構造含有重合体と上記軟質重合体との合計量 100 重量部に対して、通常は 1 重量部以下、好ましくは 0.1~0.5 重量部の量で使用される。

#### 【0027】

#### その他の成分

本発明に使用される脂環式構造含有重合体樹脂中には、上記脂環式構造含有重合体及び軟質重合体以外にも必要に応じて、その他の成分を配合することが出来る。その他の成分としては、その他のポリマー、酸化防止剤、その他の配合剤などが挙げられる。

#### 【0028】

その他のポリマーとしては、格別な限定はなく、その他の非晶性樹脂や結晶性樹脂を用いることができるが、フィルムの機械的強度、防湿性の観点からは特に結晶性樹脂を用いることが好ましい。

## 【0029】

その他の非晶性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルスチレン共重合体、ハイインパクトポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS樹脂)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンエーテル等が挙げられるが、フィルムの防湿性、機械強度等の観点から、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリフェニレンエーテルが好ましい。

## 【0030】

結晶性樹脂とは、上記非晶性樹脂の項において例示された一部の樹脂を含むものであるが、その区別は熱測定において結晶融点が観測され得るものとして示され区別される。その具体例としては例えば、直鎖状、または分岐鎖状の高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン系結晶性樹脂、直鎖状、または分岐鎖状の高密度ポリプロピレン、低密度ポリプロピレンなどのポリプロピレン系結晶性樹脂、および、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリメチルブテン、ポリメチルヘキセン、ポリビニルナフタレン、ポリキシレン等からなる群で示されるポリオレフィン系結晶性樹脂や、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート、芳香族ポリエステル等からなる群で示されるポリエステル系結晶性樹脂、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-12、ポリアミドイミド等からなる群で示されるポリアミド系結晶性樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等からなる群で示されるフッ素系結晶性樹脂や、その他として、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、シンジオタクチックポリスチレン、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、セルロース、アセタール樹脂、塩素

化ポリエーテル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、液晶ポリマー（芳香族多環縮合系ポリマー）等の結晶性樹脂が挙げられる。

これらの中でも、フィルムの防湿性、機械強度の観点からポリオレフィン系結晶性樹脂、ポリエステル系結晶性樹脂、ポリアミド系結晶性樹脂が好ましく、特に、防湿性、機械強度の観点からポリオレフィン系結晶性樹脂が好ましい。更にこれらの中でも、特に防湿性、機械強度等のバランスの観点からポリエチレン系結晶性樹脂および、ポリプロピレン系結晶性樹脂が好ましい。

本発明において、結晶性樹脂としては樹脂全体が結晶化しているもののみではなく、部分的に結晶化しているものも含む。

#### 【0031】

本発明においては脂環式構造含有重合体樹脂中に酸化防止剤を含有していることが、フィルム成形時の耐熱性、成形加工性、およびフィルム自体の耐熱性の観点から好ましい。

酸化防止剤としては格別な制限はないが、一般の樹脂工業で通常使用される、例えば、フェノール系酸化防止剤や、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤が挙げられ、特にフェノール系酸化防止剤が、シートやフィルムの耐熱性を優れたものとできるので、好ましい。

#### 【0032】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2-第3ブチル-6-(3-第3ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-第3アミル-6-(1-(3,5-ジ-第3アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系フェノール化合物；2,6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-第3ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第3ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェ

ニル)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-第3ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート))、トリエチレングリコールビス(3-(3-第3ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)、トコフェノールなどのアルキル置換フェノール系化合物; 6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第3ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-第3ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系

### 【0033】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-第3ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-第3ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物; 4, 4'-ブチリデン-

ビス(3-メチル-6-第3ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジアルキル(C12~C15)ホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(ジフェニルモノアルキル(C12~C15)ホスファイト)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-第3ブチルフェニル)ブタン、テトラキス(2, 4-ジ-第3ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(イソデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-第3ブチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジメチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-第3ブチルフェニルホスファイト)などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスファイトなどが特にフィルムの耐熱性を優れたものとできる点において好ましい。

## 【0034】

イオウ系酸化防止剤は、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-( $\beta$ -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどを挙げることができる。

## 【0035】

ラクトン系酸化防止剤は、ラクトン構造を含む化合物ものであれば特に限定はされないが、芳香族系のラクトン化合物が好ましい。この中でもベンゾフラン骨格を有するものがフィルムの耐熱性を優れたものとできる点においてより好ましく、さらにアリール基を置換基としてフラン環の側鎖に有する3-アリールベンゾフラン-2-オンがより好ましい。その一例として、例えば、5, 7-ジ-

第三ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを挙げることができる。

#### 【0036】

本発明における、脂環式構造含有重合体樹脂に対する酸化防止剤の配合量は、脂環式構造含有重合体100重量部に対してそれぞれ、通常0.0001~2.0重量部、好ましくは0.001~1.5重量部、より好ましくは0.01~1.0重量部の範囲である。脂環式構造含有重合体樹脂中の酸化防止剤の配合量が過度に多いと、分散不良となりシートまたはフィルムの透明性が低下したり、また逆に過度に少ないと、シートやフィルムの耐熱性に劣る場合がある。

#### 【0037】

その他の配合剤については、一般の樹脂工業で通常使用されるものであれば格別な限定はないが、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料などの着色剤、アルコール性化合物、可塑剤、帯電防止剤、充填剤などの配合剤を挙げることができる。

#### 【0038】

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジtert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジtert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3,5-ジtert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジtert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；4-tert-ブチルフェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、2,4-ジtert-ブチルフェニル-3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3,4,5,6-テトラヒドロフタリミジルメチル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベ



ンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどのベゾエート系紫外線吸収剤；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸3水和物、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデカロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤；エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどのアクリレート系紫外線吸収剤；[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノレート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケルなどの金属錯体系紫外線吸収剤などが挙げられる。

## 【0039】

光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、4-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

## 【0040】

近赤外線吸収剤としては、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤；ピリリウム系赤外線吸収剤；スクワリリウム系近赤外線吸収剤；クロコニウム系赤外線吸収剤；アズレニウム系近赤外線吸収剤；フタロシアニン系近赤外線吸収剤；ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤；ナフトキノン系近赤外線吸収剤；アントラキノン系近赤外線吸収剤；インドフェノール系近赤外線吸収剤；アジ系近赤外線吸収剤；等が挙げられる。また、市販品の近赤外線吸収剤SIR-103, SIR-114, SIR-128, SIR-130, SIR-132, SIR-152,

SIR-159, SIR-162 (以上、三井東圧染料製)、Kayasorb IR-750, Kayasorb IRG-002, Kayasorb IRG-003, IR-820B, Kayasorb IRG-022, Kayasorb IRG-023, Kayasorb CY-2, Kayasorb CY-4, Kayasorb CY-9 (以上、日本化薬製) 等を挙げることできる。

#### 【0041】

染料としては、脂環式構造含有重合体樹脂に均一に分散・溶解するものであれば特に限定されないが、本発明で用いられる脂環式構造含有重合体との相溶性が優るので油溶性染料(各種C. I. ソルベント染料)が広く用いられる。油溶性染料の具体例としてはThe Society of Dyers and Colourists社刊Color Index vol. 3に記載される各種のC. I. ソルベント染料が挙げられる。

#### 【0042】

顔料としては、例えば、ピグメントレッド38等のジアリリド系顔料;ピグメントレッド48:2、ピグメントレッド53、ピグメントレッド57:1等のアゾレーキ系顔料;ピグメントレッド144、ピグメントレッド166、ピグメントレッド220、ピグメントレッド221、ピグメントレッド248等の縮合アゾ系顔料;ピグメントレッド171、ピグメントレッド175、ピグメントレッド176、ピグメントレッド185、ピグメントレッド208等のペンズイミダゾロン系顔料;ピグメントレッド122等のキナクリドン系顔料;ピグメントレッド149、ピグメントレッド178、ピグメントレッド179等のペリレン系顔料;ピグメントレッド177等のアントラキノン系顔料が挙げられる。

#### 【0043】

本発明方法により製造される熱収縮性シートまたはフィルムおよび、それらからなる包装体に着色を必要とするときは、染料と顔料の何れでも、本発明の目的の範囲で使用でき、限定されるものではないが、高度な光透過性を要求される場合には染料による着色が好ましい。また、紫外線吸収剤が目視では黄色～赤色の色を示すこともあり、近赤外線吸収剤が目視では黒色の色を示すこともあるため

、これらと染料を厳密に区別して使用する必要は無く、また、組合わせて使用しても良い。

#### 【0044】

アルコール性化合物としては、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステルあるいは部分エステル及び脂肪族アルコールのエーテル、多価アルコールのエーテルあるいは部分エーテル等の有機化合物を用いることができる。有機化合物としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等が挙げられる。

#### 【0045】

可塑剤としては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリエチルフォスフェートなどの磷酸トリエステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステルなどの脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤；二価アルコールエステル系可塑剤；オキシ酸エステル系可塑剤；などが使用できるが、これらの中でも磷酸トリエステル系可塑剤が好ましく、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェートが特に好ましい。

さらに、可塑剤として、常温で液状の炭化水素ポリマーもしくは液状低分子量炭化水素が用いられる。これらの中でも、主鎖の中に炭化水素環を持たない直鎖状または分岐鎖状の液状炭化水素ポリマーがフィルム表面にブリードアウトするおそれが少ない点で好ましい。液状炭化水素ポリマーの具体例としては、ポリイソブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等が挙げられる。液状低分

子量炭化水素の具体例としては、スクアラン ( $C_{30}H_{62}$ 、分子量=422.8)、流動パラフィン (ホワイトオイル JIS K 2231に規定される ISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、VG8およびVG21など) が挙げられる。

## 【0046】

帯電防止剤としては、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルキルアルコール、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレートなどの多価アルコールの脂肪酸エステルなどが挙げられるが、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールが特に好ましい。

## 【0047】

また、充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

## 【0048】

これらの配合剤は単独、2種以上混合して用いることができ、その割合は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体樹脂 100重量部に対して通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

## 【0049】

結晶性樹脂からなる層

本発明の熱収縮性シートまたはフィルムは、脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有するものであり、該層に対し結晶性樹脂からなる層を更に積層させて、積層シートまたは積層フィルムとすることができる。前記結晶性樹脂の具体例としては、脂環式構造含有重合体

樹脂に配合してもよい、その他のポリマーの項で前述したものを引用することができ、例えば、ポリエチレン系結晶性樹脂、ポリプロピレン系結晶性樹脂、ポリエステル系結晶性樹脂、ポリアミド系結晶性樹脂、フッ素系結晶性樹脂及び、その他結晶性樹脂を引用することができる。

これらの中でも、フィルムの防湿性、機械強度等のバランスの観点からポリエチレン系結晶性樹脂および、ポリプロピレン系結晶性樹脂が好ましい。

更に、上記結晶性樹脂からなる層には、前記、「その他の成分」の項で例示された、軟質重合体、酸化防止剤、その他の配合剤を配合して使用することができる。

それらの配合量は結晶性樹脂 100 重量部に対して、軟質重合体が、0.01～200 重量部、好ましくは 0.05～100 重量部、さらに好ましくは 0.1～50 重量部であり、酸化防止剤が、通常 0.0001～2.0 重量部、好ましくは 0.001～1.5 重量部、より好ましくは 0.01～1.0 重量部であり、その他の配合剤が、通常 0.001～5 重量部、好ましくは 0.01～1 重量部の範囲において本発明の目的を損なわないように適宜選択される。

これら軟質重合体、酸化防止剤、その他の配合剤は単独、2 種以上混合して用いることができる。また、軟質重合体と、前述の有機過酸化物、架橋促進剤を併用してもよい。

#### 【0050】

#### 熱収縮性シートまたはフィルム

本発明における熱収縮性シートまたはフィルムとは脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有するシートまたはフィルムであって、脂環式構造含有重合体の  $T_g - 40^\circ\text{C} \sim T_g + 80^\circ\text{C}$  の範囲の温度雰囲気下に該シートまたはフィルムを保持した場合、初期の寸法を 100 とすると、保持後 30～97 の範囲に収縮する（すなわち、熱収縮率が 3～70 % である）シートまたはフィルムのことをいう。この場合の熱収縮率（寸法の低下）の範囲は 3～70 %、好ましくは 4～65 %、最も好ましくは 5～60 % である。熱収縮率の範囲が上記範囲内にあるときに、シートまたはフィルムの被包装体への密着性、シートまたはフィルムの諸物性が高度にバランスされて好適

である。

脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムの延伸倍率は特に限定されないが、縦横共に好ましくは1.5倍～10倍の範囲で適宜選択される。

また、本発明における熱収縮性シートまたはフィルムの厚みは特に限定されないが、好ましくは1～100 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択される。この範囲において厚みを選択することにより、フィルムの熱収縮性と強度の高度なバランスがとれて好適である。

#### 【0051】

また、本発明における熱収縮性シートまたはフィルムは脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層以外に結晶性樹脂からなる層を更に積層させて、積層シートまたは積層フィルムとすることができる。この場合の積層の形態は特に限定されず、2層もしくは、3層以上に多層化することができる。

積層体が3層で構成されている場合には、脂環式構造含有重合体樹脂からなる層の片面に2層を積層してもよく、両面に1層を積層してもよい。さらにこれらの場合、結晶性樹脂からなる層はそれぞれ同一樹脂からなる層であってもよく、異なる樹脂からなる層であってもよい。また、4層以上の樹脂層で構成されていてもよく、この場合には、例えば、結晶性樹脂からなる層／脂環式構造含有重合体樹脂からなる層／結晶性樹脂からなる層／結晶性樹脂からなる層のような構成が挙げられる。

この場合の脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層と結晶性樹脂からなる層とを有する積層シートまたはフィルム中の脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層の厚み（層が2層以上積層される場合には合計の厚み）は、特に限定されないが、積層シートまたはフィルムの全体厚みに対して、好ましくは10～90%、より好ましくは15～70%であることが望ましい。積層シートまたはフィルム中の脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層の厚みを積層シートまたはフィルム全体厚みに対して好ましくは10～90%にすることにより、防湿性、熱収縮性、および機械強度が高度にバランスできて好ましい。

## 【0052】

また、上記積層シートまたはフィルム中の結晶性樹脂からなる層の厚み（層が2層以上積層される場合には合計の厚み）は、特に限定されないが、積層シートまたはフィルムの全体厚みに対して、好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%であることが望ましい。積層シートまたはフィルム中の結晶性樹脂からなる層の厚みを積層シートまたはフィルム全体厚みに対して好ましくは10～90%にすることにより、防湿性、熱収縮性、および機械強度が高度にバランスできて好ましい。

上記結晶性樹脂からなる層は単独もしくは、2種以上の異なる結晶性樹脂の混合物から構成することができ、また、上記結晶性樹脂からなる層は、熱収縮性を十分に保持させる観点からは延伸処理を行なったものであることが好ましい。この場合の延伸倍率は特に限定されないが、縦横共に好ましくは1.5～10倍の範囲で適宜選択される。

なお、上記積層シートまたはフィルムを構成する脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層と結晶性樹脂からなる層との間には接着剤層を設けてもよい。この接着剤としては、公知の接着剤を広く用いることができ、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（例えば、三菱石油化学工業社製のアドマー、三菱化学社製のモディックなど）、不飽和ポリオレフィンなどの低（非）結晶性軟質重合体、エチレン／アクリル酸エステル／無水マレイン酸3元共重合体（例えば、住化シーディーエフ化学製のボンダインなど）またはこれらを含む接着性樹脂組成物などを用いることができる。

## 【0053】

熱収縮性シートまたはフィルムの製造方法

本発明における熱収縮性シートまたはフィルムとは脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有するシートまたはフィルムである。

本発明における熱収縮性シートまたはフィルムは前述のごとく調製された脂環式構造含有重合体樹脂（前記、軟質重合体、その他の成分を必要に応じて含む）を、Tダイ法、インフレーション法、プレス成形法など、それ自体公知の方法を

利用してシート状またはフィルム状に成形し、次いで一軸延伸または二軸延伸することにより、得ることができるが、熱収縮性の観点から二軸延伸することが好ましい。

未延伸シートあるいはフィルムを一軸あるいは二軸延伸する場合には、未延伸シートあるいはフィルムをガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度に加熱して延伸する方法が採用される。本発明において、脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムの延伸倍率は、例えば要求される強度等の特性を考慮して適宜設定することができるが、好ましくは 1.2 ~ 10 倍の範囲である。また、延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、インフレーション法等、一般的に利用されている延伸方法を採用することができる。

#### 【0054】

本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムの製造方法の好ましい態様についてさらに具体的な例を示して説明する。

#### 【0055】

脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層のみで熱収縮性シートを構成する場合は、まず前述のようにして調製された脂環式構造含有重合体樹脂を用い、Tダイ押出成形法またはインフレーション成形法などを利用して、例えば肉厚 0.01 ~ 2 mm のシートまたはフィルムを作製する。次いで、上記のようにして調製したシートまたはフィルムを、このシートあるいはフィルムを形成している樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) よりも 0 ~ 60℃、好ましくは 10 ~ 40℃ 高い温度に加熱する。次いで、このような温度に加熱された状態のシートあるいはフィルムを縦方向または横方向に一軸延伸、あるいは縦方向および横方向に逐次、あるいは両方向同時に二軸延伸する。その際の延伸倍率は特に限定されないが、好ましくは 1.2 ~ 10 倍、より好ましくは 2 ~ 9 倍、特に好ましくは 2 ~ 8 倍である。このような範囲において一軸または二軸延伸することにより、例えば、厚さ 1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 2 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度の得られたシートまたはフィルムは、機械強度と熱収縮性のバランスに優れ好適である。

#### 【0056】



脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層に更に結晶性樹脂からなる層を積層して熱収縮性シートまたはフィルムを構成する場合は、①脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルム（層）に対し結晶性樹脂からなるシートまたはフィルム（層）を積層した積層シートまたは積層フィルムをまず成形した後に延伸処理を行い熱収縮性シートまたはフィルムを得る方法②脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層に対し、結晶性樹脂からなる層（好ましくは延伸してある）を積層して熱収縮性シートまたはフィルムを得る方法等がある。積層の方法としては、共押出Tダイ法、共押出インフレーション法、共押出ラミネーション法等の共押出による成形方法、ドライラミネーション等のフィルムラミネーション成形方法、及び基材樹脂フィルムに対して樹脂溶液をコーティングするようなコーティング成形方法などの従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができる。例えば、共押出による成形方法においては、脂環式構造含有重合体樹脂と、上述したような結晶性樹脂とを溶融状態でシート状に共押出し、次いで上記の延伸条件にて、上記のような量（延伸倍率、厚さ）となるように一軸または二軸延伸好ましくは二軸延伸することにより得られる。また、例えば、フィルムラミネーション成形方法においては、前述するような方法で得られた脂環式構造含有重合体樹脂シートまたはフィルムと、結晶性樹脂からなるシートまたはフィルムとを積層し、加熱加圧して1枚の積層体を作製し、次いで上記の延伸条件にて、上記のような量（延伸倍率、厚さ）となるように一軸または二軸延伸好ましくは二軸延伸することにより得られる。

このようにして得られた熱収縮性シートまたはフィルムの熱収縮率（％）は、用いられた脂環式構造含有重合体樹脂の種類、熱処理温度（℃）によっても異なるが、例えば80～120℃程度の温度で該シートまたはフィルムを熱処理した場合には、通常20～70％程度となる。

【0057】

#### 熱収縮加工法

本発明によって得られた熱収縮性シートまたはフィルムによって、被包装体を収縮包装する方法は特に限定はないが、一般的な方法としては、当該シート又は

フィルムによって被包装体をラフに包み、次に熱風トンネル（以下、シュリンクトンネルという）を通して加熱するとフィルム自体に収縮力があらわれて収縮し、シートやフィルムが被包装体に密着してタイトな包装が行えるような方法が用いられる。

このようなシートやフィルムの緊張力によって、多数の製品の一括包装、異形物のランダム包装や一括包装が可能となる。

熱収縮加工に使用する収縮包装機としては、例えば、L型シール式収縮包装機、スリーブ式収縮包装機、四方シール式収縮包装機、収縮横形ピロー包装機などを使用することができる。尚、熱収縮機に使用するシュリンクトンネルは収縮フィルムの包装後に、必ず必要な加熱装置であり、熱源は主に電気であるが、空気を熱してファンで上下左右の吹き出し口より熱風を吹き、包装体を加熱収縮させる装置である。熱収縮フィルムの種類・厚み・能力によって大幅な温度変更が必要であり、包装形態によって上下または左右の熱風の吹き出し量の調製も必要となってくるので、汎用型のシュリンクトンネルはこれらすべてが調製可能となっている。

#### 【0058】

本発明の熱収縮性シートまたはフィルム、またはこれよりなる包装体には、熱収縮後に印刷加工を施してもよい。印刷加工の方法は特に限定されず公知の方法を使用すればよく、例えば、凸版印刷、凹版印刷、平板印刷が挙げられ、より具体的にはゴム凸版印刷、ドライオフセット印刷、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等が挙げられる。印刷に適用される印刷インキの種類は、前記印刷の方法により適宜最適なものを選択してしようすればよいが、例えば、凸版インキ、フレキソインキ、ドライオフセットインキ、グラビアインキ、グラビアオフセットインキ、オフセットインキ、スクリーンインキ等が挙げられる。印刷インキは少なくとも、色料（顔料、染料等が挙げられる）、ビヒクル（油脂、樹脂、溶剤との混合物で、油脂としては乾性油、半乾性油、不乾性油、加工油等、樹脂としては一般的な天然樹脂、合成樹脂、溶剤としては炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、水系溶剤が挙げられる）、補助剤（コンパウンド類、ドライヤー類、その他分散剤、

反応剤、消泡剤等の添加剤) から構成され、印刷される脂環式構造含有重合体樹脂の種類、使用目的に応じてそれらの種類、組成は適宜選択される。

また、印刷インキを使用する前に予め印刷される脂環式構造含有重合体樹脂に対しインキの密着性を高める目的で表面処理を施しておいてもよく、例えばコロナ放電処理、プラズマ放電処理、エンボス加工処理、サンドマット加工処理、梨地加工処理等が挙げられる。

#### 【0059】

##### 用途

このようにして得られた本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムは、熱収縮特性、防湿性、耐薬品性、透明性に優れ、さらには熱収縮後の性能、特に防湿性、機械強度の低下が著しく小さい。しかもこの熱収縮性シートまたはフィルムはこれらの特性のバランスにも優れている。このような特性から本発明の熱収縮性シートまたはフィルムは、食品、薬品、及び器具、文具、ノートなど雑貨類の保存・運搬用の熱収縮性包装材料；キャップ、栓等の開封防止用シール包装材料；ボトル、容器等の熱収縮性ラベル材料に適している。

#### 【0060】

以上説明したように本発明に係る熱収縮性シートまたはフィルムは、熱収縮特性、防湿性、耐薬品性、透明性に優れ、さらには熱収縮後の性能、特に防湿性、機械強度の低下が著しく小さい。このような特性を有するため、本発明の熱収縮性シートまたはフィルムは、たとえば、各種シュリンクフィルムとして有用であり、包装後の内容物の視認性、保護性等にも優れている。

#### 【0061】

##### 【実施例】

以下、本発明について、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。

これらの例において、[部] 及び[重量部] は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次のとおりである。

#### 【0062】

##### (1) ガラス転移温度 ( $T_g$ )

示差走査熱量計 (DSC法) により測定した。

## (2) 分子量

特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリイソプレン換算値として測定した。

## (3) メルトフローレート

JIS K6719により、温度280℃、荷重2.16kgfで測定した。

## 【0063】

## (4) 引張り強度

熱収縮性フィルムの機械的強度の評価として、作成したフィルムの引張り強度をJIS K7127に準拠して測定した。引張り強度の値として、

7kgf/mm<sup>2</sup> 以上を良好 (◎)

6kgf/mm<sup>2</sup> 以上から7kgf/mm<sup>2</sup> 未満をやや良好 (○)

5kgf/mm<sup>2</sup> 以上から6kgf/mm<sup>2</sup> 未満をやや不良 (△)

5kgf/mm<sup>2</sup> 未満を不良 (×) として評価した。

## (5) フィルムインパクト (衝撃強度)

熱収縮性フィルムの機械強度の評価として、作成したフィルムの熱収縮前後でのフィルムインパクトを測定した。評価としては、作成した熱収縮前後のフィルムの100mm×100mmの試験片を切り取り、東洋精機製：フィルムインパクトテスターを用いて測定した。衝撃おもり径は1インチで行なった。

## 【0064】

## (6) 熱収縮特性

熱収縮性フィルムの熱収縮性を評価した。評価方法として、作成したフィルムより測定方向の長さ150mm、幅20mmの短冊状に切り出し、長さ方向に100mmの間隔をとれるように、2本の標線を記入した。次いで、その試験片を脂環式構造含有重合体樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) + 10℃雰囲気オープン中に保持して熱収縮させ、その後の前記標線間隔を測定して、収縮前の値を100とした場合の数値として測定することで行なった。数値が小さい程、熱収縮性に優れる。

## (7) 防湿性

熱収縮性フィルムの防湿性を評価した。評価方法として、金属網袋中に 20 g の平均粒径 2 mm の粒状塩化カルシウムを封入したものを 15 cm × 15 cm の有効面積を有するように作成したフィルム試験片を 2 枚ヒートシールを行うことにより前記塩化カルシウム入り金属網袋を包装密閉した。作成した包装試験袋体を 90 RH%、40℃の試験条件において一週間放置し、その間での重量増加を単位時間×単位面積当たりとして算出した。重量増加が少ない程、防湿性に優れる。上記試験を熱収縮性フィルムの熱収縮前後の試験片について行なった。尚、評価の値はそれぞれ 5 回の試験の平均値として算出したものとした。

【0065】

## (製造例 1)

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン 500 重量部に、1-ヘキセン 0.5 重量部、ジブチルエーテル 0.11 重量部、トリイソブチルアルミニウム 0.22 重量部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン（以下 DCP と略す）200 重量部、六塩化タングステン 0.70 重量%トルエン溶液 30 重量部を 2 時間かけて連続的に添加し、重合した。

作成した重合反応液を耐圧の水素化反応器に移送し、珪藻土担持ニッケル触媒（日産ガードラー社製；G-96D、ニッケル担持率 58 重量%）10 重量部及びシクロヘキサン 200 重量部を加え、150℃、水素圧 45 kgf/cm<sup>2</sup> で 8 時間反応させた。この溶液を、珪藻土をろ過助剤としてステンレス製金網をそなえたるろ過器によりろ過し、触媒を除去した。得られた反応溶液を 3000 重量部のイソプロピルアルコール中に攪拌下に注いで水素添加物を沈殿させ、ろ別して回収した。さらに、アセトン 500 重量部で洗浄した後、1 torr 以下、100℃に設定した減圧乾燥器中で 48 時間乾燥し、開環重合体水素添加物 190 重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は 99.9%、重量平均分子量 (Mw) は、38,000、ガラス転移温度は 97℃、メルトフロレートは 21 g/10 min. であった。

## 【0066】

## (製造例2)

DCPD200重量部に代えて、DCPD170重量部とビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(以下NBと略す)30重量部を用いた以外は、製造例1と同様の方法によって開環重合体水素添加物190重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は99.9%、重量平均分子量(Mw)は、37,000、ガラス転移温度は80℃、メルトフローレートは21g/10min.であった。

## 【0067】

## (製造例3)

NB30重量部に代えて、5-エチル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(以下ENBと略す)30重量部を用いた以外は、製造例2と同様の方法によって開環重合体水素添加物190重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は99.9%、重量平均分子量(Mw)は、37,500、ガラス転移温度は81℃、メルトフローレートは20g/10min.であった。

## 【0068】

## (製造例4)

DCPD200重量部に代えて、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>,5<sup>1</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>0</sup>]ドデカ-3-エン(以下ETCDと略す)130重量部とNB70重量部を用いた以外は、製造例1と同様の方法によって開環重合体水素添加物190重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は99.9%、重量平均分子量(Mw)は、39,000、ガラス転移温度は85℃、メルトフローレートは20g/10min.であった。

## 【0069】

## (製造例5)

ETCD170重量部とNB30重量部を用いた以外は、製造例4と同様の方法によって開環重合体水素添加物190重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は 99.9%、重量平均分子量 (Mw) は、39,500、ガラス転移温度は 118℃、メルトフローレートは 19 g/10 min. であった。

## 【0070】

## (製造例 6)

ETCD 190 重量部と NB 10 重量部を用いた以外は、製造例 4 と同様の方法によって開環重合体水素添加物 190 重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は 99.9%、重量平均分子量 (Mw) は、38,500、ガラス転移温度は 133℃、メルトフローレートは 20 g/10 min. であった。

## 【0071】

## (製造例 7)

ETCD 200 重量部を用いた以外は、製造例 4 と同様の方法によって開環重合体水素添加物 190 重量部を得た。

得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は 99.9%、重量平均分子量 (Mw) は、38,500、ガラス転移温度は 141℃、メルトフローレートは 20 g/10 min. であった。

## 【0072】

## (製造例 8)

モノマーとしてテトラシクロドデセン (TCD) のシクロヘキサン溶液と、重合触媒として、 $\text{VO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  のシクロヘキサン系溶液及び、エチルアルミニウムセキスクロリド  $(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  のシクロヘキサン溶液をそれぞれ重合器内に連続的に供給し、また同時に重合系にバブリング管を用いてエチレンを供給し公知の方法にしたがって重合反応を行った。上記共重合反応によって生成する共重合体の重合溶液を重合器上部から、連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール (1:1) 混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水 1 m<sup>3</sup> に対し濃塩酸 5 リットルを添加した水溶液と 1:1 の割合で強攪拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相

を分離除去し、さらに水洗を2回行い、重合液相を精製分離した。

次いで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強攪拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のモノマーを抽出するため、この固体部を $40\text{ kg/m}^3$ となるようにアセトン中に投入した後、 $60^\circ\text{C}$ で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、 $130^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ mmHg}$ で12時間乾燥しエチレン/TCD共重合体を得た。得られたエチレン/TCD=68/32（mol%）共重合体は、重量平均分子量 $M_w$ は

81,000、ガラス転移温度は $80^\circ\text{C}$ であった。

【0073】

（製造例9）

常温、窒素気流下で、シクロヘキサン258リットルを装入した反応容器に、NB及びトリイソブチルアルミニウムを添加し、続いて攪拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。その後エチレンにて反応容器内を加圧し、予め用意したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを含むトルエン溶液を系内に添加することによって、エチレン、NBの共重合反応を連続的行なった。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、この溶液を、製造例8と同様に処理し、乾燥したエチレン/NB共重合体を得た。得られたエチレン/NB=64/36（mol%）共重合体は、重量平均分子量 $M_w$ は95,000であった。DSCにより測定した $T_g$ は $81^\circ\text{C}$ であった。

【0074】

（実施例1）

製造例1で得られた、開環重合体水素添加物100部に、酸化防止剤としてチバガイギー社製イルガノックス1010（ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕）を0.2部添加し、2軸押出機（東芝機械社製TEM-35B、スクリュー径3



7 mm、 $L/D=32$ 、スクリー回転数 250 rpm、樹脂温度 240℃、フィードレート 10 kg/時間) で混練し、押し出し、ペレット化した。

得られたペレットを 65 mm  $\phi$  のスクリーを備えた樹脂溶融混練機を有する T ダイ式フィルム溶融押し出し成形機を使用し、溶融樹脂温度 220℃、T ダイの幅 500 mm の成形条件にて、厚さ 150  $\mu$  m のシートを押し出し成形し、得られた 500 mm  $\times$  1000 mm  $\times$  100  $\mu$  m のサイズのシートについて、雰囲気温度 120℃ において縦 2.5 倍、横 4 倍に二軸延伸して厚さ 15  $\mu$  m の熱収縮性シートを製造した。

得られた熱収縮シートの初期特性として、ヘイズ、引張り強度、フィルムインパクト、防湿性を上記方法により評価した。結果を表 1 に示す。さらに熱収縮特性、熱収縮後の防湿性、フィルムインパクトを測定して評価した。同様に評価結果を表 1 に示す。

#### 【0075】

##### (実施例 2)

ペレット化の際に得られた開環重合体水素添加物に、軟質重合体としてスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン・ブロック共重合体 (SEBS: 旭化成社製、タフテック H1051G) を 20 重量部さらに添加した以外は実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

#### 【0076】

##### (実施例 3)

製造例 2 で得られた開環重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃ に変更した以外は、実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

#### 【0077】

##### (実施例 4)

製造例 2 で得られた開環重合体を用いた以外は、実施例 2 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

#### 【0078】

##### (実施例 5)

製造例3で得られた開環重合体を用いた以外は、実施例1同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表1に記載する。

【0079】

(実施例6)

製造例4で得られた開環重合体を用いた以外は、実施例1同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表1に記載する。

【0080】

(実施例7)

製造例5で得られた開環重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を125℃に変更した以外は、実施例1同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表1に記載する。

【0081】

(実施例8)

製造例5で得られた開環重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を125℃に変更した以外は、実施例2同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表1に記載する。

【0082】

(実施例9)

製造例1で得られたペレット、及びポリプロピレン（結晶化度30%、融点160℃）に対し製造例1にて使用したものと同様の配合剤を同量添加して製造したペレットを用い、65mmφのスクリーを備えた樹脂溶融混練機を2基からなる、2層型Tダイ式フィルム溶融押出し成形機を使用して、それぞれペレットを別々の樹脂溶融混練機に供給し、溶融樹脂温度230℃、Tダイの幅500mmの成形条件にて、厚さ150μmのシートを押出し成形し、得られた500mm×1000mm×100μmのサイズのシートについて、雰囲気温度120℃において縦2.5倍、横4倍に二軸延伸して厚さ15μm（脂環式構造含有重合体樹脂からなる層：10μm／ポリプロピレンからなる層：5μm）の熱収縮性シートを製造した。評価結果を表1に記載する。

【0083】

## (比較例 1)

製造例 6 で得られた開環重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を 160℃に変更した以外は、実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

【0084】

## (比較例 2)

製造例 7 で得られた開環重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を 160℃に変更した以外は、実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

【0085】

## (比較例 3)

製造例 8 で得られたエチレン／TCD 共重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃に変更した以外は、実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

【0086】

## (比較例 4)

製造例 9 で得られたエチレン／NB 共重合体を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃に変更した以外は、実施例 1 同様に熱収縮性シートを製造して評価した。評価結果を表 1 に記載する。

【0087】

【表 1】

表 1

	脂環式構造含有重合体樹脂				配合剤		積層	フィルム初期評価			熱収縮後評価		
	使用樹脂	NB環を有しない繰り返し単位割合 (重量%)	Tg (°C)	Mw	1	2		引張強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	フィルムハバ外 (23°C) (kg·cm/cm)	防湿性 (g/m <sup>2</sup> ·hr)	熱収縮率 (Tg+10°C) (%)	フィルムハバ外 (23°C) (kg·cm/cm)	防湿性 (g/m <sup>2</sup> ·hr)
実施例 1	製造例 1	100	97	38,000	1010 O.2 重量部	—	樹脂	◎	450	11.2	43	425	11.7
実施例 2	↓	100	97	↓	↓	SEBS 20 重量部	—	△	5600	12.5	42	5300	13.0
実施例 3	製造例 2	100	80	37,000	↓	↓	—	◎	430	11.8	44	410	12.3
実施例 4	↓	100	80	↓	↓	SEBS 20 重量部	—	△	5400	13.0	41	5200	13.2
実施例 5	製造例 3	100	81	37,500	↓	↓	—	◎	450	11.7	43	420	12
実施例 6	製造例 4	35	85	39,000	↓	↓	—	◎	430	11.5	43	390	11.9
実施例 7	製造例 5	15	118	39,500	↓	↓	—	○	410	12.0	36	380	12.4
実施例 8	↓	15	118	↓	↓	SEBS 20 重量部	—	○	5000	14.0	35	4800	14.3
実施例 9	製造例 1	100	97	38,000	↓	↓	PP	△	480	11.5	44	450	12.5
比較例 1	製造例 6	5	133	38,500	↓	↓	—	x	350	12.5	33	150	16.0
比較例 2	製造例 7	0	80	81,000	↓	↓	—	x	250	12.6	45	120	21.4
比較例 3	製造例 8	0	81	95,000	↓	↓	—	x	230	12.7	45	130	23.8
比較例 4	製造例 9	0	141	38,500	↓	↓	—	x	310	12.5	31	130	17.5

## 【0088】

以上、実施例に用いた本発明の熱収縮性シートは、比較例に用いた熱収縮性シートに比較して、初期の防湿性、引張り強度、フィルムインパクトに優れ、さらには熱収縮後のそれら特性の低下も著しく小さいことが確認できた。

## 【0089】

## 【発明の効果】

本発明によれば、熱収縮性、防湿性に優れたシートまたはフィルムが提供され、更に詳しくは熱収縮後の防湿性、機械強度等の低下が著しく小さい熱収縮性シートまたはフィルムおよび、該シートまたはフィルムを使用してなる包装体、更には該シートまたはフィルムを熱収縮させ被包装体を包装してなる包装体の製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

熱収縮性、防湿性に優れ、更には、熱収縮後の防湿性、機械強度等の低下が著しく小さい熱収縮性シートまたはフィルムおよび該シートまたはフィルムを使用してなる包装体を提供すること。

【解決手段】

脂環式構造からなる繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の10重量%以上がノルボルナン環を有しないものである脂環式構造含有重合体樹脂からなるシートまたはフィルムを延伸してなる層を少なくとも有することを特徴とする熱収縮性シートまたはフィルムを用いる。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成10年11月18日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000229117

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

【氏名又は名称】

日本ゼオン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社